



université
PARIS-SACLAY

LIDYL

LABORATOIRE INTERACTIONS, DYNAMIQUES ET LASERS

LIDYL-UMR 9222

CEA, CNRS, Université Paris-Saclay

SEMINAIRE LIDYL

Gilles Frison

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Ecole polytechnique, Palaiseau

**Le Vendredi 18 Mai 2018 à 11h00
- Bâtiment 522 - Salle 138**

“Structure électronique de radicaux en phase gazeuse”

L'oxydation ou la réduction de composés moléculaires est un processus extrêmement fréquent. En phase gazeuse, le processus de réduction électronique est au cœur des techniques analytiques récentes de dissociation par capture ou transfert d'électron (ECD/ETD) qui sont utilisées notamment pour le séquençage des protéines. Avec ces méthodes, un ion multichargé obtenu par electrospray est réduit par un électron pour former un intermédiaire radical cation qui va se fragmenter. Cependant, une question fondamentale demeure pour être en mesure de comprendre, à l'échelle atomique, ces processus de réduction : quel est le site de localisation de l'électron célibataire ajouté ?

Depuis quelques années, nous nous sommes intéressés à cette question dans le cas de peptides protonés,[1, 2, 3] qui peuvent accueillir l'électron célibataire sur leurs groupes ammoniums chargés ou sur les groupes amide des liaisons peptidiques, et dans le cas de complexes organométalliques dicationiques possédant des ligands non-innocents,[4] pour lesquels l'électron peut se localiser sur le métal ou sur un ou plusieurs ligands.

La modélisation à l'aide des outils de la chimie quantique semble un outil pertinent pour déterminer le site de localisation. Cependant, nous avons pu montrer que, du fait de l'erreur de self-interaction que l'on retrouve dans nombre de fonctionnelles DFT, ces méthodes donnent pour la plupart un résultat physiquement incorrect de la structure électronique des peptides protonés réduits. L'utilisation de DFT corrigées à longue portée peut permettre de corriger ce défaut. Pour confronter ces prédictions à des données expérimentales, nous avons couplé les méthodes ECD et IRMPD pour obtenir des signatures spectroscopiques infrarouges de complexes organométalliques réduits. La comparaison entre les spectres IR expérimentaux et calculés permet de révéler leur structure électronique. Elle nous a également permis de proposer une nouvelle méthode d'ajustement des fréquences harmoniques calculées, basée sur une corrélation affine, plus précise que les méthodes habituelles de « scaling ».[5].

[1] A. I. Gilson, G. van der Rest, J. Chamot-Rooke, W. Kurlancheek, M. Head-Gordon, D. Jacquemin, G. Frison *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1426-1431.

[2] V. Riffet, D. Jacquemin, E. Cauët, G. Frison *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3308-3318.

[3] V. Riffet, D. Jacquemin, G. Frison *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *390*, 28-38

[4] M. Katari, E. Payen de la Garanderie, E. Nicol, V. Steinmetz, G. van der Rest, D. Carmichael, G. Frison *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25689-25692

[5] M. Katari, E. Nicol, V. Steinmetz, G. van der Rest, D. Carmichael, G. Frison *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8414-8423

Formalités d'entrée :

Visiteur U.E. : Se faire connaître au moins 48 heures à l'avance pour l'établissement de votre autorisation d'entrée sur le Centre de Saclay.

Visiteur hors U.E. : Se faire connaître au moins 4 jours à l'avance pour les formalités d'entrée et se faire accompagner par un agent CEA.

Sans autorisation, vous ne pourrez entrer sur le Centre de Saclay. Tél. : 33.1.69.08.74 09- Fax : 33. 1.69.08.76.39 - email : caroline.lebe@cea.fr ou veronique.gerecny@cea.fr

Dans TOUS LES CAS, se munir d'une pièce d'identité (passeport et carte d'identité - pas de permis de conduire)